

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月11日

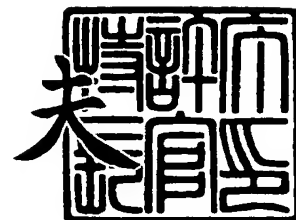
出願番号
Application Number: 特願2002-359525
[ST. 10/C]: [JP2002-359525]


出願人
Applicant(s): 三菱電機株式会社
株式会社トリケミカル研究所

2003年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 542036JP01

【提出日】 平成14年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社
社内

 【氏名】 三上 登

【発明者】

 【住所又は居所】 山梨県北都留郡上野原町上野原 8 1 5 4 - 2 1 7 株式
会社トリケミカル研究所内

 【氏名】 町田 英明

【特許出願人】

 【識別番号】 000006013

 【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 591006003

 【氏名又は名称】 株式会社トリケミカル研究所

【代理人】

 【識別番号】 100057874

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 曾我 道照

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110423

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 曾我 道治

【選任した代理人】

【識別番号】 100084010

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 秀利

【選任した代理人】

【識別番号】 100094695

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 憲七

【選任した代理人】

【識別番号】 100111648

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶並 順

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000181

【納付金額】 21,000円

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度、
新エネルギー・産業技術総合開発機構、「次世代半導体
材料・プロセス基盤技術開発」委託研究、産業活力再生
特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

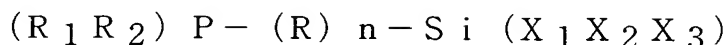
【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅下地膜形成材料、銅下地膜形成方法、銅下地膜および半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式 [I] で表される化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料。

一般式 [I]



[一般式 [I] 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、少なくとも一つが加水分解性の基である。 R_1 、 R_2 は、アルキル基である。 R は、アルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される 2 価の鎖状有機基である。 n は 1～6 の整数である。]

【請求項 2】 一般式 [I] 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 の少なくとも 1 つが、ハロゲン、アルコキシド基、アミノ基、およびイソシアネート基からなる群から選択され、 R_1 、 R_2 が、炭素数 1～21 のアルキル基であり、 R が、炭素数 1～50 のアルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される 2 価の鎖状有機基であり、かつ n が 1～6 の整数である請求項 1 に記載の銅下地膜形成材料。

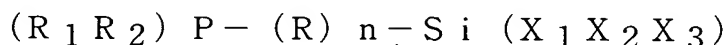
【請求項 3】 一般式 [I] で表される化合物と溶剤とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の銅下地膜形成材料。

【請求項 4】 一般式 [I] で表される化合物が、1-ジメチルフォスフィノー-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリエトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリメトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジエチルフォスフィノー-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー-3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー-2-トリクロロシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノ

ー2-トリシジメチルアミノシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリイソシアネートシリルエタン、および1-ジフェニルフォスフィノ-4-トリエトキシシリルエチルベンゼンからなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の銅下地膜形成材料。

【請求項5】 下記の一般式〔I〕で表される化合物を含む銅下地膜形成材料を、基板表面に接触させる工程を有することを特徴とする銅下地膜形成方法。

一般式〔I〕



〔一般式〔I〕中、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、少なくとも一つが加水分解性の基である。 R_1 、 R_2 は、アルキル基である。 R は、アルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される2価の鎖状有機基である。 n は1～6の整数である。〕

【請求項6】 前記銅下地膜は、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、かつ前記銅下地膜は、前記基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1 X_2 X_3)$ との反応が液相中で行われて形成されることを特徴とする請求項5に記載の銅下地膜形成方法。

【請求項7】 前記銅下地膜は $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、かつ前記銅下地膜は、前記基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1 X_2 X_3)$ との反応が気相中で行われて形成されることを特徴とする請求項5に記載の銅下地膜形成方法。

【請求項8】 前記銅下地膜は $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si-O$ 結合を介して基板に結合したものであり、かつ前記銅下地膜は、前記基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1 X_2 X_3)$ との反応が超臨界流体中で行われて形成されることを特徴とする請求項5に記載の銅下地膜形成方法。

【請求項9】 前記基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1 X_2 X_3)$ との反応が室温～450℃の温度条件で行われるようにすることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載の銅下地膜形成方法。

【請求項10】 前記基板表面の $-OH$ と $-Si(X_1 X_2 X_3)$ との反応とによって副生する副生物を前記基板表面から除去する工程をさらに具備するこ

とを特徴とする請求項 5 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の銅下地膜形成方法。

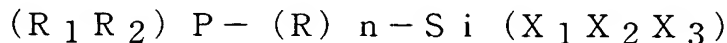
【請求項 11】 銅の下地膜として基板上に設けられた銅下地膜であって、前記銅下地膜は、

$(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合したものであることを特徴とする銅下地膜。

[但し、前記式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基であり、 R はアルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される 2 価の鎖状有機基であり、 n は 1 ～ 6 の整数である。]

【請求項 12】 前記銅下地膜が、下記の一般式 [I] で表される化合物を含む銅下地膜形成材料を、基板表面に接触させる工程を有する銅下地膜形成方法により形成されたものであることを特徴とする請求項 11 に記載の銅下地膜。

一般式 [I]



[一般式 [I] 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、少なくとも一つが加水分解性の基である。 R_1 、 R_2 は、アルキル基である。 R は、アルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される 2 価の鎖状有機基である。 n は 1 ～ 6 の整数である。]

【請求項 13】 基板と、前記基板上に設けられた銅下地膜と、前記銅下地膜上に設けられた主に銅からなる配線膜とを具備する半導体装置であって、前記銅下地膜は、

$(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合したものであることを特徴とする半導体装置。

[但し、前記式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基であり、 R はアルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される 2 価の鎖状有機基であり、 n は 1 ～ 6 の整数である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銅下地膜形成材料、銅下地膜形成方法、銅下地膜および半導体装置

に関するものであり、詳しくは、従来のバリアメタルより厚さを薄くしても銅の拡散が防止されるとともに、銅配線膜との密着性に優れた銅下地膜形成材料、銅下地膜形成方法、銅下地膜および半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの進歩は著しく、そのサイズは縮小の一途を辿っている。これに応じて信号伝達が行われる配線の幅も縮小し、超細線化している。そして、従来のW膜、更にはAl膜では、その抵抗値が細線化に耐えられないと言われており、より抵抗値が低いCuを採用することが提案されている。

しかしながら、抵抗値がより低いCuの採用には、WやAlにはない幾つかの問題点がある。その一つに、銅が周辺へ拡散してしまう点が挙げられる。そして、銅が周辺に拡散すると、LSIとしての機能も大きく喪失してしまう。

そこで、銅の拡散防止のための合金膜（バリアメタル：TiN, TaW, ZrN, VN, TiSiN等）を基板上に下地膜として設けることが提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

ところで、前記合金膜がバリアメタルとして有効な機能を奏するためには合金膜の厚さに下限があり、薄すぎたのでは、バリアメタルとはならない。一方、今後の予想される銅配線膜の幅は0.1 μm を下回るであろうと言われている。このため、バリアメタルの厚さを薄くできないとなると、銅配線膜の厚さをそれだけ薄くせざるを得ず、そうすると銅配線膜の幅が0.1 μm を下回ることも相俟って、銅配線膜の断面積が小さなものになってしまう。これでは、何のために低抵抗な銅を配線に用いるのか判らなくなる。

すなわち、前記のような合金膜には限界が見えてきている。

第2の問題点として、従来のバリアメタルは、銅との密着性が劣ることが挙げられる。例えば、下地がSiやSiO₂いずれの場合であっても、銅膜（めっき銅膜やCVD銅膜）は簡単に剥離してしまう。特に、前記バリアメタルとして最も有効と言われているTa系膜が下地膜として設けられている場合、その密着度は最悪とも言われており、銅を成膜すると同時に剥がれてしまうことさえある。

【0003】

【非特許文献 1】

「Cu配線技術の最新の展開」、株式会社リアライズ社、平成10年5月30日、3-171頁

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、前記のような従来のバリアメタルに存在する問題点を解決し、従来のバリアメタルより厚さを薄くしても銅の拡散が防止されるとともに、銅配線膜との密着性に優れた銅下地膜形成材料、銅下地膜形成方法、銅下地膜および半導体装置を提供することにある。

【0005】

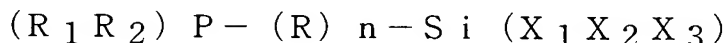
【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記問題点を解決すべく研究開発を鋭意押し進めて行くうちに、下記で説明する有機燐-珪素系 $[(R_1R_2)P-(R)_n-Si-O-]$ からなる分子膜は数十Åの厚さでも、銅の拡散を効果的に防止でき、かつ、銅膜との密着性にも優れていることを見出すに至った。

【0006】

すなわち本発明は、下記の一般式 [I] で表される化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料を提供するものである。

一般式 [I]



[一般式 [I] 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、少なくとも一つが加水分解性の基である。 R_1 、 R_2 は、アルキル基である。 R は、アルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される2価の鎖状有機基である。 n は1～6の整数である。]

【0007】

また本発明は、前記一般式 [I] で表される化合物を含む銅下地膜形成材料を、基板表面に接触させる工程を有することを特徴とする銅下地膜形成方法を提供するものである。

【0008】

また本発明は、銅の下地膜として基板上に設けられた銅下地膜であって、前記銅下地膜は、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合したものであることを特徴とする銅下地膜を提供するものである。

[但し、式中、 R_1 、 R_2 、 R 、 n は前記と同義である。]

【0009】

また本発明は、基板と、前記基板上に設けられた銅下地膜と、前記銅下地膜上に設けられた主に銅からなる配線膜とを具備する半導体装置であって、

前記銅下地膜は、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合したものであることを特徴とする半導体装置を提供するものである。

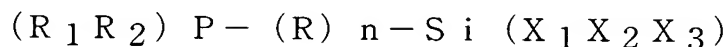
[但し、式中、 R_1 、 R_2 、 R 、 n は前記と同義である。]

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の銅配線膜用下地膜形成材料は、下記の一般式 [I] で表される化合物を含む。

一般式 [I]



[一般式 [I] 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、少なくとも一つが加水分解性の基である。 R_1 、 R_2 は、アルキル基である。 R は、アルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される2価の鎖状有機基である。 n は1～6の整数である。]

前記一般式 [I] で表される化合物は、基板表面の $-OH$ と反応して、遊離の HX と $[(R_1 R_2) P - (R)_n - Si - O - \text{基板}]$ とが生成する加水分解性の化合物である。

前記一般式 [I] において、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、ハロゲン、アルコキシド基、アミノ基、およびイソシアネート基の群の中から選ばれる何れかであるのが好ましい。

また、 R_1 、 R_2 は、特に、炭素数が1～21のアルキル基であるのが好ましい。中でも、炭素数が1～14のアルキル基がよい。

また、 R は、特に、炭素数が1～50のものが好ましい。中でも、炭素数が1

～5のものが好ましい。

【0011】

前記一般式 [I] で表される化合物の中でも、1-ジメチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン、1-ジエチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン、1-ジメチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジエチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリクロロシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリスジメチルアミノシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー2-トリイソシアネートシリルエタン、1-ジフェニルフォスフィノー4-トリエトキシシリルエチルベンゼンが好ましいものである。

【0012】

本発明の銅下地膜形成方法は、銅膜が設けられる基板に銅下地膜を形成する方法であって、前記の銅下地膜形成材料を基板表面に接触させる方法である。特に本発明の方法は、銅配線膜が設けられる基板に銅配線膜用下地膜を形成する方法であって、前記の銅下地膜形成材料を基板表面に接触させる工程を有し、好ましくは前記工程で起きる反応副生物を基板表面から除去する工程をさらに具備する。

例えば、本発明における銅下地膜は、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合したものであり、このような構造は、前記一般式 [I] で表される化合物と溶剤とを含む溶液中に、基板を浸漬することによって得られる。前記化合物は、前記溶液中に、1体積%程度含まれているのが好ましい。

前記一般式 [I] で表される化合物を含む溶液中に基板を浸漬することによって、基板表面の $-OH$ と前記化合物における $-Si(X_1 X_2 X_3)$ との反応が液相中で行われ、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して付

いた基板が簡単に得られる。

また、液相法に代わって気相法を用いることもできる。例えば、CVDにより前記化合物を基板表面に輸送しても、基板表面の -OH と前記化合物における $\text{-Si(X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{)}$ との反応が気相中で行われ、 $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{P-(R)}_n\text{-Si}$ 基が Si-O 結合を介して付いた基板が簡単に得られる。

また、前記方法とは別に、超臨界流体中に前記化合物を添加し、その中に基板を導入することにより、 $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{P-(R)}_n\text{-Si}$ 基が Si-O 結合を介して付いた基板が簡単に得られる。

なお、前記基板表面の -OH と $\text{-Si(X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{)}$ との反応は、室温（例えば、 25°C ）～ 450°C の条件下で行われるのが反応効率上好ましい。

【0013】

なお、反応副生物を基板表面から除去する工程は、例えば前記基板表面の -OH と $\text{-Si(X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{)}$ との反応とによって副生する副生物を、まず反応媒体と同じものを用いて洗い流し、さらに残留溶媒を加熱乾燥して除去すること等により行うことができる。

【0014】

また、本発明の銅下地膜は、 $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{P-(R)}_n\text{-Si}$ 基が Si-O 結合を介して基板に結合したものである。この銅下地膜は、前記の本発明の銅下地膜形成方法により簡単に得ることができる。

銅下地膜の厚さは、例えば $1\sim 3\text{ nm}$ である。

【0015】

また本発明の半導体装置は、基板と、前記基板上に設けられた銅下地膜と、前記銅下地膜上に設けられた主に銅からなる配線膜とを具備する半導体装置であり、前記銅下地膜は、 $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{P-(R)}_n\text{-Si}$ 基が Si-O 結合を介して基板に結合したものである。

【0016】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

実施例 1.

基板として表面に SiO_2 熱酸化膜が形成されたシリコン基板を用いた。そして、表面が Si-OH ターミネート処理された基板を、 60°C に加熱された1-ジフェニルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタンの1体積%トルエン溶液に浸漬した。1時間後、基板を溶液から取り出してトルエンで洗浄し、乾燥した。そして、 120°C で4分間加熱することによって残留溶媒および副生物を除去した。

前記のようにして得られた基板の表面を反射率計で測定したところ、厚さが1.2 nmのほぼ均一な薄膜が形成されていることが判った。

この薄膜をFT-IRで測定したところ、 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiO-}$ （式中、R hはフェニル基を表す）に相当するピークが認められた。

前記薄膜が形成された後、ヘキサフルオルアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン付加体を原料としてCVD法により厚100 nmの銅の薄膜を形成した。

そして、この銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べたところ、下地膜がこれまでのバリアメタルの場合には剥離していたのに対して、本実施例の場合には剥離が認められなかった。

また、Back side SIMSによって、下地膜への銅の拡散を調べたが、銅の拡散は認められなかった。

【0017】

実施例2～13.

実施例1において用いた1-ジフェニルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタンの代わりに、

- 1-ジメチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン（実施例2）、
- 1-ジエチルフォスフィノー2-トリエトキシシリルエタン（実施例3）、
- 1-ジメチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン（実施例4）、
- 1-ジエチルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン（実施例5）、
- 1-ジフェニルフォスフィノー2-トリメトキシシリルエタン（実施例6）、
- 1-ジメチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン（実施例7）、
- 1-ジエチルフォスフィノー3-トリエトキシシリルプロパン（実施例8）、

1-ジフェニルフォスフィノ-3-トリエトキシシリルプロパン（実施例 9）、
1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリクロロシリルエタン（実施例 10）、
1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリスジメチルアミノシリルエタン（実施例 11）、
1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリイソシアネートシリルエタン（実施例 12）、
1-ジフェニルフォスフィノ-4-トリエトキシシリルエチルベンゼン（実施例 13）

を用いて実施例 1 と同様に行った。

その結果、何れの実施例においても、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合した構造の厚さが 1.2 ~ 2.2 nm の薄膜が形成されており、そして銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べたところ、銅薄膜の剥離は認められず、かつ、Back side SIMS によって下地膜への銅の拡散を調べたところ、銅の拡散は認められないものであった。

【0018】

実施例 14 ~ 26.

実施例 1 ~ 実施例 13 において用いた、表面に SiO_2 熱酸化膜が形成されたシリコン基板の代わりに、アルキルシリコン系低誘電率膜が設けられたシリコン基板を用い同様に行った。

その結果、何れの実施例においても、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合した構造の厚さが 1.2 ~ 2.2 nm の薄膜が形成されており、そして銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べたところ、銅薄膜の剥離は認められず、かつ、Back side SIMS によって下地膜への銅の拡散を調べたところ、銅の拡散は認められないものであった。

【0019】

実施例 27.

図 1 は、成膜装置 (MOCVD) を説明するための概略図である。図 1 において、成膜装置は、原料容器 1a, 1b、加熱器 3、分解反応炉 4、基板 5、ガスの流量制御器 7、ガス吹出しシャワーヘッド 9 を備えてなる。

原料容器 1a には、1-ジメチルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタンが入れられており、90℃で保持されている。また、原料容器 1b には水が入れられており、室温で保持されている。そして、原料容器 1a, 1b には、キャリアガスとしてアルゴンが 1~10 ml/min の割合で吹き込まれた。分解反応炉 4 内は 1~100 Pa に維持され、基板 5 の温度は 40~200℃に保持されている。そして、まず水蒸気を分解反応炉 4 に送ることによって基板表面を-OH 化処理し、この後、1-ジメチルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタンの蒸気を送って成膜を行った。

前記のようにして得られた基板 5 の表面を反射率計で測定したところ、厚さが 1.2 nm のほぼ均一な薄膜が形成されていることが判った。

この薄膜を FT-IR で測定したところ、 $(Me)_2PCH_2CH_2SiO-$ (式中、Me はメチル基を表す) に相当するピークが認められた。

前記薄膜が形成された後、ヘキサフルオールアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン付加体を原料として CVD 法により厚さ 140 nm の銅の薄膜を形成した。

そして、この銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べたところ、下地膜がこれまでのバリアメタルの場合には剥離していたのに対して、本実施例の場合には剥離が認められなかった。

また、Back side SIMS によって、下地膜への銅の拡散を調べたが、銅の拡散は認められなかった。

また、前記シリコン基板の代わりにアルキルシリコン系低誘電率膜が設けられたシリコン基板を用いて同様に行い、同様な試験を行ったところ、同様な特長を示すものであった。

【0020】

実施例 28~39.

実施例 27 において用いた 1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタンの代わりに、

1-ジメチルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタン (実施例 28)、

1-ジエチルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタン (実施例 29)、

1-ジメチルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタン (実施例 30)、
1-ジエチルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタン (実施例 31)、
1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリメトキシシリルエタン (実施例 32)、
1-ジメチルフォスフィノ-3-トリエトキシシリルプロパン (実施例 33)、
1-ジエチルフォスフィノ-3-トリエトキシシリルプロパン (実施例 34)、
1-ジフェニルフォスフィノ-3-トリエトキシシリルプロパン (実施例 35)、
、
1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリクロロシリルエタン (実施例 36)、
1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリスジメチルアミノシリルエタン (実施例 37)、
1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリイソシアネートシリルエタン (実施例 38)、
1-ジフェニルフォスフィノ-4-トリエトキシシリルエチルベンゼン (実施例 39)

を用いて実施例 27 と同様に行った。

その結果、何れの実施例においても、 $(R_1 R_2) P - (R)_n - Si$ 基が $Si - O$ 結合を介して基板に結合した構造の厚さが $1.2 \sim 2.2 \text{ nm}$ の薄膜が形成されており、そして銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べたところ、銅薄膜の剥離は認められず、かつ、Back side SIMS によって下地膜への銅の拡散を調べたところ、銅の拡散は認められないものであった。

【0021】

実施例 40.

基板として表面に SiO_2 熱酸化膜が形成されたシリコン基板を用いた。そして、表面が $Si - OH$ ターミネート処理された基板を反応室に置き、 60°C に加熱された 1-ジフェニルフォスフィノ-2-トリエトキシシリルエタンの 1 体積 % の CO_2 超臨界流体と反接触させた。1 時間後に、基板を反応室から取り出さずに CO_2 超臨界流体で洗浄し、更に基板を CO_2 超臨界流体中 120°C で 4 分間加熱した。

前記のようにして得られた基板の表面を反射率計で測定したところ、厚さが 1

2 nmのほぼ均一な薄膜が形成されていることが判った。

この薄膜をFT-IRで測定したところ、 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}-$ に相当するピークが認められた。

前記薄膜が形成された後、ヘキサフルオルアセチルアセトナト銅トリメチルビニルシラン付加体を原料としてCVD法により厚100 nmの銅の薄膜を形成した。

そして、この銅薄膜の密着性をテープ剥離テストによって調べたところ、下地膜がこれまでのバリアメタルの場合には剥離していたのに対して、本実施例の場合には剥離が認められなかった。

また、Back side SIMSによって、下地膜への銅の拡散を調べたが、銅の拡散は認められなかった。

【0022】

【発明の効果】

本発明によれば、従来のバリアメタルより厚さを薄くしても銅の拡散が防止されるとともに、銅配線膜との密着性に優れた銅下地膜形成材料、銅下地膜形成方法、銅下地膜および半導体装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

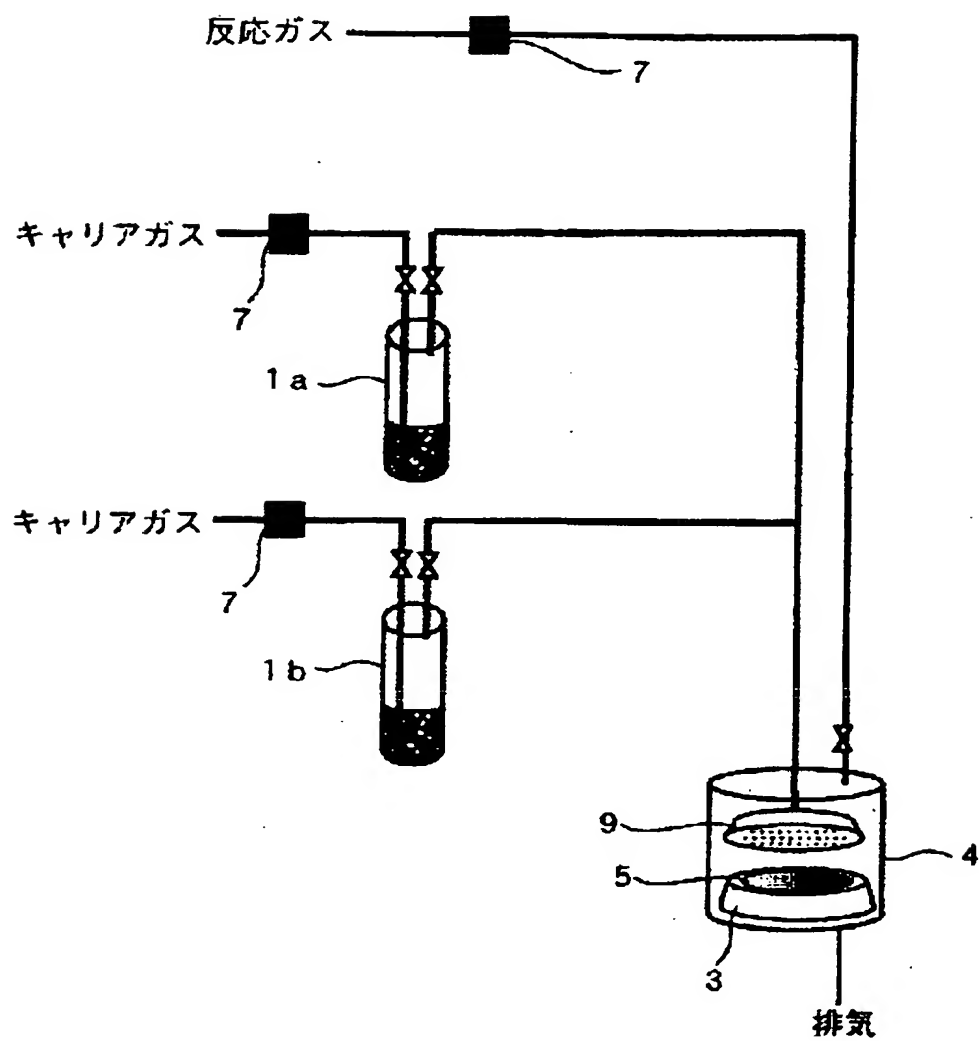
【図1】 成膜装置(MOCVD)を説明するための概略図である。

【符号の説明】

1a, 1b 原料容器、3 加熱器、4 分解反応炉、5 基板、7 ガスの流量制御器、9 ガス吹出しシャワーヘッド。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のバリアメタルより厚さを薄くしても銅の拡散が防止されるとともに、銅配線膜との密着性に優れた銅下地膜形成材料、銅下地膜形成方法、銅下地膜および半導体装置を提供すること。

【解決手段】 下記の一般式〔I〕で表される化合物を含むことを特徴とする銅下地膜形成材料と、これを用いて形成する銅下地膜形成方法と、該方法により形成された銅下地膜と、基板、該下地膜および銅配線膜と備えた半導体装置。一般式〔I〕： $(R_1R_2)P-(R)_n-Si(X_1X_2X_3)$ 〔一般式〔I〕中、 X_1 、 X_2 、 X_3 は、少なくとも一つが加水分解性の基である。 R_1 、 R_2 は、アルキル基である。 R は、アルキレン基、芳香族環、若しくは芳香族環を含むアルキレン基によって形成される2価の鎖状有機基である。 n は1～6の整数である。〕

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 5 9 5 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 1 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号

氏 名

三菱電機株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 5 9 5 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 0 6 0 0 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 5 年 4 月 1 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山梨県北都留郡上野原町上野原 8 1 5 4 - 2 1 7

氏 名

株式会社トリケミカル研究所